

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-315885

(43)Date of publication of application : 05.12.1995

(51)Int.CI. C03C 21/00

(21)Application number : 06-109322 (71)Applicant : TOSHIBA GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.1994 (72)Inventor : FUKUTE KAORI

(54) YELLOW-COLORED GLASS AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce glass tinted satisfactorily deeply with a preferably bright yellow color and to provide a method for producing such a yellow-colored glass.

CONSTITUTION: In this yellow-colored glass, the content of potassium ions in the neighborhood of the glass surface is 0.01 to 5wt.% higher than that in the inside part and this glass is tinted with copper ions substituted for sodium ions. The method for production of this yellow-colored glass is carried out by immersing glass in a molten potassium salt such as molten potassium nitrate salt, substituting a part of sodium ions existing in the neighborhood of the surface with potassium ions and subsequently further exchanging the remaining sodium ions with copper ions.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.12.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2939415

[Date of registration] 11.06.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

第2939415号

(45)発行日 平成11年(1999)8月25日

(24)登録日 平成11年(1999)6月11日

(51)Int.Cl.⁶

C03C 21/00

識別記号 庁内整理番号

102

F I

C03C 21/00

102

2

請求項の数3 (全4頁)

(21)出願番号 特願平6-109322
 (22)出願日 平成6年(1994)5月24日
 (65)公開番号 特開平7-315885
 (43)公開日 平成7年(1995)12月5日
 審査請求日 平成8年(1996)12月16日

(73)特許権者 000158208
 旭テクノグラス株式会社
 千葉県船橋市行田一丁目50番1号
 (72)発明者 福手 香里
 静岡県榛原郡吉田町川尻3583番地の
 5 東芝硝子株式会社内
 (74)代理人 弁理士 須山 佐一
 審査官 平田 和男

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)
 C03C 21/00 102

(54)【発明の名称】化学強化されたフォグランプ用黄色着色ガラスおよびその製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】表面近傍において、カリウムイオンが内部より0.01~5質量%多く含有され、かつナトリウムイオンと置換された銅イオンにより着色されていることを特徴とする化学強化されたフォグランプ用黄色着色ガラス。

【請求項2】ガラスを溶融カリウム塩に浸漬し、表面近傍のナトリウムイオンの一部をカリウムイオンにより交換した後、前記表面近傍に残留するナトリウムイオンをさらに銅イオンに交換することを特徴とする化学強化されたフォグランプ用黄色着色ガラスの製造方法。

【請求項3】カリウム塩が硝酸カリウムであることを特徴とする請求項2記載の化学強化されたフォグランプ用黄色着色ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

2

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、明るい黄色透過光を発し車載用フォグランプ等に用いられる黄色着色ガラス、およびそのようなガラスを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から自動車の霧中走行用のランプとして、黄色の透過光を発するフォグランプがしばしば用いられる。フォグランプにおける黄色の着色は、前面ガラスレンズまたは非球面ガラスレンズに着色を施すか、あるいは着色したキャップガラスを光源に被せる方法で行われている。そして、前面ガラスレンズやキャップガラス等の着色の方法としては、色ガラスを加工する、透明ガラスの表面にソルダーガラスを主成分とする塗料を焼き付ける、高屈折率/低屈折率の薄膜を多層膜コートする、あるいはガラス表面のアルカリ金属イオンを銅や

銀等のイオンと交換（イオン交換）する等の種々の方法があるが、コストや色のばらつき、安全性、耐熱耐水性等を考慮して、イオン交換による着色法いわゆるステーニング法が用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし前記したステーニング法は、金属イオンの存在により着色する方法であるため、ガラスの組成により透過光の色調が決まってしまい、色調を変えることが難しいという問題があった。例えば、ガラスの組成元素にAlが多いと、ステーニングにより得られる色は、アンバーがかった黄色（色度座標のy値が減少）となり、Kが多いと黄緑がかった黄色に着色（y値が増大）される。また、Naの含有量が少ないと、温度をより高くして焼成しないと銅イオンによるイオン交換が不十分となり、一方ではより高い温度で焼成した場合には銅イオンが還元され、アンバーの色調が強くなってしまう。このように、ガラスの組成元素のほとんどがステーニングの色調に影響し、各組成元素の微妙な割合が色度のy値を決めるといえる。

【0004】そして、車載用フォグラランプ等のガラスには、一般にアンバーがかった黄色より黄緑がかった明るい黄色の着色が好まれるが、従来の方法ではガラスの組成によっては透過光がアンバーがかった黄色となり、好ましくなかった。すなわち、従来の方法でステーニングを行う場合には、焼成条件を調整することで色度座標のx値を大きく変動させることは可能であるが、基板ガラスの固有の組成によりy値が決まり、好ましい黄色着色を得ることができない場合があった。

【0005】本発明は上記事情を考慮してなされたもので、好ましい明るい黄色にかつ十分な濃さで着色されたガラス、およびそのような黄色着色ガラスを製造する方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段と作用】本発明の化学強化されたフォグラランプ用黄色着色ガラスは、表面近傍において、カリウムイオンが内部より0.01～5質量%多く含有され、かつナトリウムイオンと置換された銅イオンにより着色されていることを特徴とする。

【0007】また、本発明の化学強化されたフォグラランプ用黄色着色製造方法は、ガラスを溶融カリウム塩に浸漬し、表面近傍のナトリウムイオンの一部をカリウムイオンにより交換した後、前記表面近傍に残るナトリウムイオンをさらに銅イオンに交換することを特徴とする。

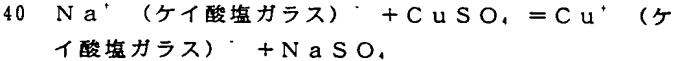
【0008】本発明の黄色着色ガラスおよびその製造方法は、ソーダ石灰系、ホウケイ酸系など、組成元素としてNaを含有する全てガラスに適用することができ、キャップ形、筒型、非球面レンズ、前面レンズ、板状など、ガラスの形状も問わない。

【0009】また、本発明の着色ガラスでは、表面近傍

においてカリウムイオンの含有量が内部より多くなっているが、その範囲は表面から深さが200μm以下の範囲とすることが望ましい。

【0010】本発明の製造方法は、2段階のイオン交換によりガラス（表面近傍）の着色を行っている。はじめのイオン交換を行うためのカリウム塩としては、硝酸カリウム、炭酸カリウム、塩化カリウム等があり、これらを単独でまたは混合して使用することができる。また、これらのカリウム塩に、硝酸ナトリウムや硫酸ナトリウムを少量混合しても良い。イオン交換の温度条件は、ガラスの転移温度以下の380～500℃とし、このような温度に加熱溶融されたカリウム塩中にガラスを浸漬し、数時間から10数時間保持するものとする。本発明においては、このような最初のイオン交換で、ガラス表面近傍のナトリウムイオン（Na⁺）の一部が溶融カリウム塩中のカリウムイオン（K⁺）により置換される。このとき、半径0.95オングストロームのNa⁺があった空間に、Na⁺よりはるかにイオン半径が大きいK⁺（半径1.33オングストローム）が侵入することになるため、圧縮応力が発生し機械的に強化される。

【0011】そして、2番目のイオン交換では、ガラス表面近傍に残留するナトリウムイオンが、ステーニング剤中の銅イオンにより置換され、効果的な着色がなされる。ここでステーニング剤の組成は、特に限定されないが、硫酸銅を主体とし、硫酸ナトリウムのようなアルカリ金属硫酸塩と、硫酸バリウム、硫酸亜鉛等のアルカリ土類金属硫酸塩、充填剤として二酸化ケイ素および硫酸アルミニウムをそれぞれ配合した混合物を使用することが好ましい。このようなステーニング剤を使用した場合には、着色性が良く点灯時の白曇りのない黄色着色が得られる。また、ステーニング剤のガラス面への塗布は、スクリーン印刷、スプレー、ディッピング、刷毛塗り、へら塗り、転写等の方法で行うことができ、塗布し乾燥した後、540～680℃の温度で5～120分間加熱して焼成することにより、以下示すように、着色を生起する銅イオンによる置換がなされる。すなわち、例えばケイ酸塩ガラスでは、ガラス表面近傍に残留するナトリウムイオン（Na⁺）と硫酸銅の銅イオン（Cu⁺；ガラス中で1価に還元される。）との間で、次式



で表される反応が起こる。こうしてイオン交換されたガラス表面層を光が透過するとき、銅イオン（Cu⁺）の存在により透過するスペクトル光の一部が吸収されて、黄色スペクトル光を呈することになる。但し、Cu⁺とともに、透過光が青緑色スペクトル光を呈するCu²⁺と赤色スペクトル光を呈するCu⁺も同時に存在し、それらが含まれる割合によって透過光の色調が異なり、還元されたCu⁺の割合が少ないほど透過光は明るい黄緑色へ近づく。そして、銅イオンの還元にはガラス中のカリ

ウムイオンの含有量が影響を及ぼすので、最初のイオン交換でナトリウムイオンの一部をカリウムイオンにより交換し、ガラス表面近傍でカリウムイオンの含有量を内部より多くすることにより、黄緑がかかった明るい黄色の着色が得られる。

【0012】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0013】実施例 1

056ガラス(当社製ホウケイ酸ガラス; 熱膨脹係数 $\alpha = 3.8 \times 10^{-7}/\text{°C}$)製のキャップガラスを250°Cで前加熱した後、400°Cに加熱した硝酸カリウム溶融塩に浸漬し15hr保持した。次いでガラスを取り出し、熱湯洗浄次いで水洗いした後、アルコール洗浄をしてからステーニング剤を用いて着色した。ステーニング剤は、以下の方法で調製した。すなわち、硫酸銅無水物500g、硫酸ナトリウム200g、硫酸バリウム125g、硫酸亜鉛140g、二酸化ケイ素30g、硫酸アルミニウム5gおよびイソプロピルアルコール(IPA)100.0ccをポットミルに収容し、50hr粉碎・混合処理した後乾燥し、得られた粉末を100メッシュの篩にかけてからテルビネオール500gを加えて混練し、ステーニング剤を調製した。

【0014】次いで、このステーニング剤にIPAを加え適当な粘度に調整した液を、前記溶融塩による処理を施されたキャップガラスの全面にディッピングにより塗布し、170°Cで15分間乾燥した後、600°Cで60分間加熱焼成してイオン交換させた。放冷後残渣を水洗除去し、黄色着色されたイオン交換層を有するフォグ用キャップガラスを得た。得られたキャップガラスの色度を、図1の色度図にA-1として示す。また、実施例1と同様に硝酸カリウム溶融塩により前処理されたキャップガラスに対して、ステーニング剤塗布後の焼成条件を、610°C×60分および620°C×60分に設定した以外は実施例1と同様にしてステーニングを行い、着色されたキャップガラスを得た。これらのガラスの色度も、図1の色度図に、A-2(焼成条件が610°C×60分の場合)およびA-3(同じく620°C×60分の場合)として併せて示す。なお、図1中、A-0は、溶融塩により前処理を行う前のキャップガラス(ホウケイ酸ガラス)に対して、同様にしてステーニングを行った場合の色度を示す曲線である。

【0015】図1からわかるように、実施例1によれば、キャップガラスにそのままステーニング処理を行った場合に比べて、色度座標のy値を全体的に(各×値で)0.004程度上げることができ、より明るい黄色の透過光を発するフォグ用キャップガラスを得ることができる。

【0016】実施例 2

バイレックス(米国コーニング社製耐熱ガラス)チューブをキャップ型に成形したキャップガラスを、450°C

に加熱した硝酸カリウム溶融塩に浸漬して8hr保持した。次いで、洗浄した後、このキャップガラスの外面に、実施例1で調製したステーニング剤をIPAで粘度調整した液を塗布し、170°Cで15分間乾燥した後、620°Cで60分間、630°Cで60分間、および640°Cで60分間それぞれ加熱焼成してイオン交換させた。放冷後残渣を水洗除去し、黄色に着色されたキャップガラスを得た。こうして得られたガラスの色度を、図2の色度図に、B-1(焼成条件620°C×60分)、B-2(同じく630°C×60分)、およびB-3(同じく640°C×60分)としてそれぞれ示す。なお、図2中B-0は、前処理を行う前のバイレックス製キャップガラスに対して、同様にしてステーニングを行った場合の色度を示す曲線である。

【0017】図2からわかるように、実施例2によれば、キャップガラスにそのままステーニング処理を行った場合に比べて、色度座標のy値を全体的に0.004程度上げることができ、より明るい黄色の透過光を発するフォグ用キャップガラスを得ることができる。

【0018】実施例 3

363ガラス(当社製ソーダ石灰ガラス; $\alpha = 9.0 \times 10^{-7}/\text{°C}$)製の非球面型ガラスレンズを、380°Cに加熱した硝酸カリウム溶融塩に浸漬して15hr保持した。洗浄後このガラスレンズの平面部に、実施例1で調製したステーニング剤をIPAで粘度調整した液を、200メッシュのスクリーンを用いて印刷し、160°Cで15分間乾燥した後、570°Cで50分間、570°Cで60分、および580°Cで70分間それぞれ加熱焼成してイオン交換させた。放冷後残渣を水洗除去し、黄色に着色された非球面型ガラスレンズを得た。こうして得られたガラスレンズの色度を、図3の色度図に、C-1(焼成条件570°C×50分)、C-2(同じく570°C×60分間)、およびC-3(同じく580°C×70分間焼成)としてそれぞれ示す。なお、図3中C-0は、前処理を行う前の非球面型ガラスレンズに、同様にしてステーニングを行った場合の色度を示す曲線である。

【0019】図3からわかるように、実施例3によれば、非球面型ガラスレンズにそのままステーニング処理を行った場合に比べて、色度座標のy値を全体的に0.004程度上げることができ、より明るい黄色の透過光を発する非球面型ガラスレンズを得ることができる。

【0020】実施例 4

052ガラス(当社製ホウケイ酸ガラス; $\alpha = 4.5 \times 10^{-7}/\text{°C}$)製の前面ガラスレンズを、420°Cに加熱した硝酸カリウム70質量%と水酸化カリウム30質量%との混合溶融塩に浸漬して12hr保持した。洗浄後、このガラスレンズの片面に、実施例1で調製したステーニング剤をIPAで粘度調整した液を刷毛塗りし、170°Cで15分間乾燥した後、580°Cで60分間、590°Cで60分、600°Cで60分間それぞれ加熱焼成して

イオン交換させた。放冷後残渣を水洗除去し、黄色に着色された前面ガラスレンズを得た。こうして得られたガラスレンズの色度を、図4の色度図にD-1（焼成条件 $580^{\circ}\text{C} \times 60\text{分}$ ）、D-2（同じく $590^{\circ}\text{C} \times 60\text{分}$ ）、およびD-3（同じく $600^{\circ}\text{C} \times 60\text{分}$ ）としてそれぞれ示す。なお、図4中、D-0は、前処理を行う前の前面ガラスレンズに、同様にしてステーニングを行った場合の色度を示す曲線である。

【0021】図4からわかるように、実施例4によれば、ガラスレンズにそのままステーニング処理を行った場合に比べて、色度座標のy値を全体的に0.005程度上げることができ、より明るい黄色の透過光を発する前面ガラスレンズを得ることができる。

【0022】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように本発明に係わる黄色着色ガラスにおいては、表面近傍のカリウムイオンの含有濃度が内部より高くなっているので、銅イオンのイオン交換によりアンバー傾向になりがちな透過光の色調が、より好まれる黄緑がかった明るい黄色を呈

するうえに、良好な耐熱性、耐候性、機械的強度等を有している。したがって、比較的好みが厳しい色調と諸特性を要求されるフォグランプ用ガラスとして好適している。

【0023】また、本発明の製造方法によれば、ステーニングの前処理として、ガラス表面近くのナトリウムイオンの一部をカリウムイオンで置換することにより、前記した明るい黄色に着色されたガラスを容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

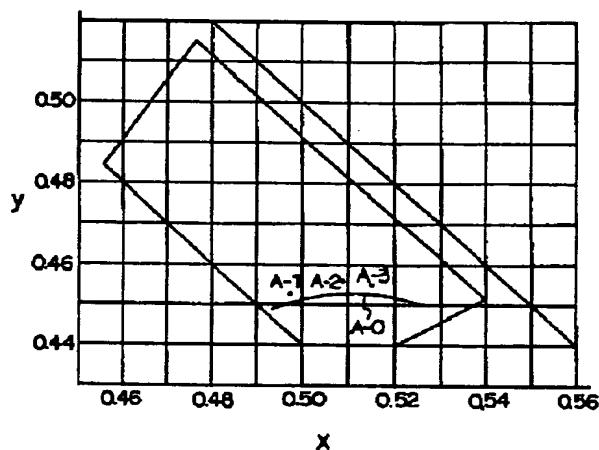
【図1】本発明の実施例1で得られた黄色着色キャップガラスの色度を表す色度図。

【図2】本発明の実施例2で得られた黄色着色キャップガラスの色度を表す色度図。

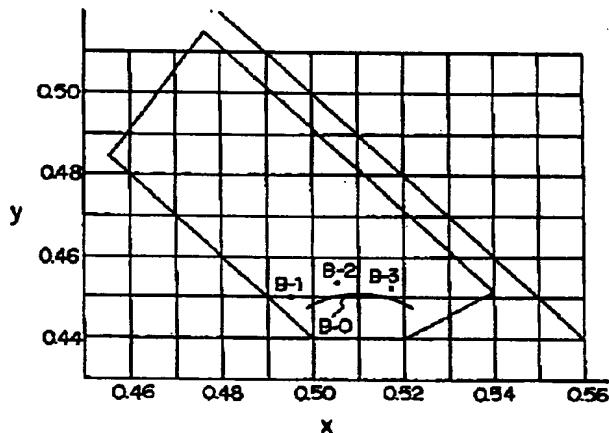
【図3】本発明の実施例3で得られた着色非球面型ガラスレンズの色度を表す色度図。

【図4】本発明の実施例4で得られた着色前面ガラスレンズの色度を表す色度図。

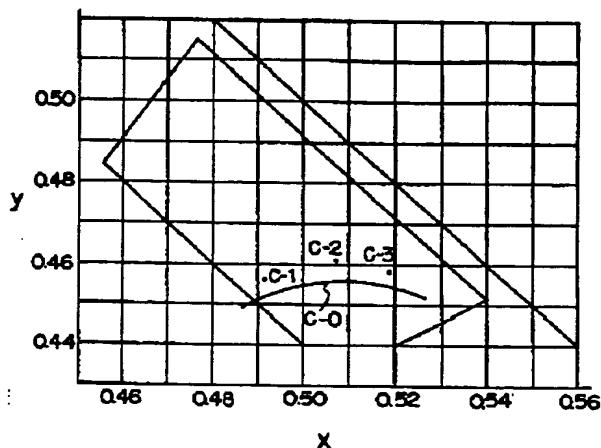
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

